第14講　糖類（多糖）

1　糖類（$C_nH_{2m}O_m$）

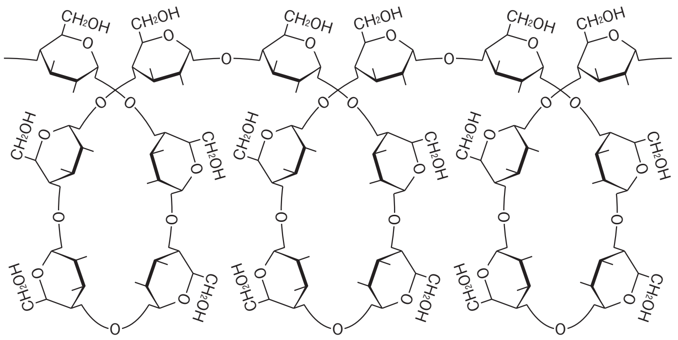
③**多糖類**（$(C_6H_{10}O_5)_n$：分子量162n）

(1)デンプン：α-グルコース×n

a．アミロース：α-グルコース（1,4結合）

・熱水に可溶

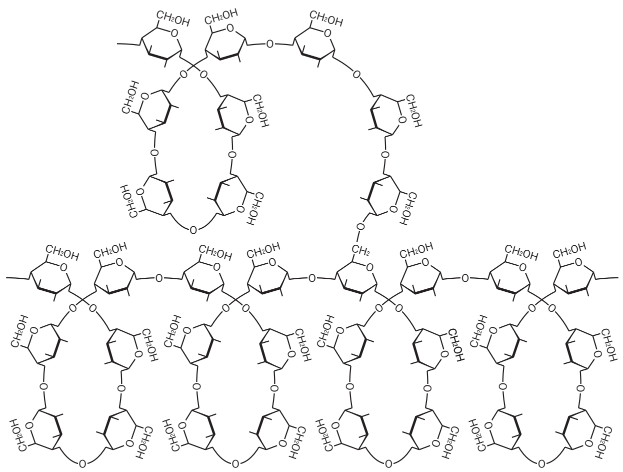
・ヨウ素デンプン反応：青（らせんが長い）



b．アミロペクチン：α-グルコース（1,4結合＋1,6結合）

・熱水に不溶

・ヨウ素デンプン反応：赤紫（らせんが短い）



・デンプン $\xrightarrow{\text{アミラーゼ}}$ デキストリン $\xrightarrow{\text{アミラーゼ}}$ マルトース $\xrightarrow{\text{マルターゼ}}$ グルコース

(2)グリコーゲン：α-グルコース×n(1,4結合＋1,6結合)

・筋肉や肝臓に貯蔵される糖

・ヨウ素デンプン反応：赤褐色(アミロペクチンよりらせんが短い)

(3)セルロース：β-グルコース×n(1,4結合)

・熱水に不溶

・ヨウ素デンプン反応陰性(直線状構造)

・セルロース $\xrightarrow{\text{セルラーゼ}}$ セロビオース $\xrightarrow{\text{セロビアーゼ}}$ グルコース

※セルロースの利用

a．再生繊維(レーヨン)

セルロース $\xrightarrow{\text{SB}}$ 溶液 $\xrightarrow{\text{SA}}$ 再生繊維(レーヨン)

(i)ビスコースレーヨン

セルロース $\xrightarrow{\text{濃}NaOHaq}$ アルカリセルロース $\xrightarrow{CS_2}$ セルロースキサントゲン酸ナトリウム $\xrightarrow{\text{希}NaOHaq}$ ビスコース $\xrightarrow{\text{希}H_2SO_4aq}$ ビスコースレーヨン

(ii)銅アンモニアレーヨン(キュプラ)

セルロース $\xrightarrow{\text{シュバイツァー試薬※}}$ 溶液 $\xrightarrow{\text{濃}H_2SO_4aq}$ 銅アンモニアレーヨン

※水酸化銅(Ⅱ)を濃アンモニア水に溶かした溶液

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

b．半合成繊維

(i)ニトロセルロース

セルロース $\xrightarrow[\text{濃}H_2SO_4]{\text{濃}HNO_3}$ ニトロセルロース

・トリニトロセルロース⇒火薬

・ジニトロセルロース⇒コロジオン

(ii)アセチルセルロース

セルロース $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ アセチルセルロース

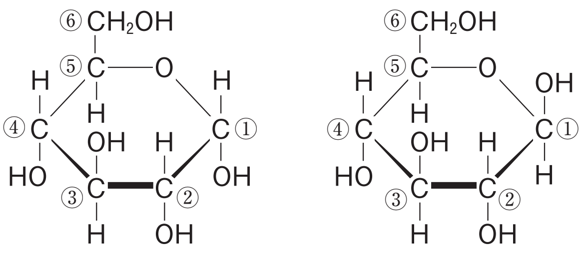
第14講　演習問題

1　次の文を読み，以下の(1)〜(6)に答えよ。

デンプンとセルロースは，どちらも(a)多数のグルコース(α-グルコースまたはβ-グルコース)が繰り返し縮合した構造をもつ。α-グルコースとβ-グルコースの分子構造と炭素原子の番号①〜⑥を図に示した。デンプンは，アミロースとアミロペクチンから構成される。アミロースは，α-グルコースどうしが炭素①と炭素④の位置のヒドロキシ基の間で縮合(α-1,4-グリコシド結合)した構造をしており，アミロペクチンは，アミロースの構造に加えてα-グルコースの炭素①と炭素［ア］の位置のヒドロキシ基の間でも縮合した枝分かれ構造を有する。一方，セルロースも多数のグルコースが繰り返し縮合した構造をもつが，こちらはβ-グルコースどうしが炭素①と炭素④の位置のヒドロキシ基の間で縮合している(β-1,4-グリコシド結合)。

このように分子構造が異なることから，デンプンとセルロースの性質には大きな違いがみられる。例えば，デンプンは(b)ヒトがもつアミラーゼなどの消化酵素のはたらきによって，最終的にグルコースまで加水分解される。これに対し，セルロースのβ-1,4-グリコシド結合はこれらの消化酵素では加水分解されない。また，(c)デンプンはヨウ素と反応して青〜青紫色に呈色する(ヨウ素デンプン反応)が，セルロースは反応しない。このヨウ素に対する反応性の差は，デンプンのアミロースやアミロペクチンのグルコース鎖が［イ］構造を形成する一方，セルロースは直線に近い構造をとるためと考えられる。

セルロースには様々な利用法がある。セルロースに［ウ］と［エ］の混合物を反応させると，ヒドロキシ基の一部または全部が硝酸エステル化されたニトロセルロースが得られる。得られた化合物は窒素含有量によって分類され，それぞれ異なる目的に利用される。すべてのヒドロキシ基が硝酸エステル化されたトリニトロセルロースを主成分とするものは強綿薬などと呼ばれ，無煙火薬の原料として用いられるが，窒素含有量が低いものはセルロイドの原料などとして利用される。



α-グルコース　　β-グルコース

⑴　下線部⒜について，分子量160万のセルロース分子は，何個のグルコース単位からできているか答えよ。

⑵　[ア]にあてはまる適切な番号を①～⑥から選び，答えよ。

⑶　[イ]～[エ]にあてはまる適切な語句を答えよ。

⑷　下線部⒝について，以下の式中の[オ]，[カ]にあてはまる適切な語句を答えよ。

デンプン $\xrightarrow[\text{加水分解}]{\text{アミラーゼ}}$ [オ] $\xrightarrow[\text{加水分解}]{\text{[カ]}}$ グルコース

⑸　下線部⒞について，以下のＡ～Ｃからヨウ素デンプン反応の呈色が見られるものをすべて選び，記号で答えよ。該当するものがない場合は，「なし」と記せ。

Ａ：デンプン水溶液を穏やかに加熱しながら，ヨウ素ヨウ化カリウム溶液を加えた。

Ｂ：デンプン水溶液を穏やかに加熱したのち，室温まで放冷し，ヨウ素ヨウ化カリウム溶液を加えた。

Ｃ：デンプン水溶液に希硫酸を加えて煮沸後，室温まで放冷し，炭酸ナトリウムを加えて中和したのち，ヨウ素ヨウ化カリウム溶液を加えた。

⑹　デンプンに対し，以下の操作Ｄ～Ｆを行った。この中から赤色沈殿の生成が見られるものをすべて選び，記号で答えよ。該当するものがない場合は，「なし」と記せ。

Ｄ：デンプン水溶液を穏やかに加熱しながら，フェーリング液を加えた。

Ｅ：デンプン水溶液を穏やかに加熱したのち，室温まで放冷し，フェーリング液を加え，再度加熱した。

Ｆ：デンプン水溶液に希硫酸を加えて煮沸後，室温まで放冷し，炭酸ナトリウムを加えて中和したのち，フェーリング液を加え，再度加熱した。

第14講　確認テスト

1　次の記述中の[　　]にあてはまる数を，以下の①～⑥のうちから一つ選べ。ただし，高分子化合物の両端の構造は考えないものとする。

セルロースを無水酢酸によって完全にエステル化するとき，増加する炭素の数はグルコース単位（$C_6H_{10}O_5$）1個当たり[　　]である。

①　2　　②　3　　③　4　　④　6　　⑤　8　　⑥　10

〈1995年　本試験〉

＜Note＞

第14講　演習問題

1 (1) 9.9×10^3 個

(2) ⑥

(3) イ：らせん　　ウ：濃硫酸　　エ：濃硝酸(ウとエは順不同)

(4) オ：マルトース　　カ：マルターゼ

(5) B

(6) F

第14講　確認テスト

1　④